Zur Geschichte

der

p-Amidocarbinole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königlichen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Gustav Fischer

aus Langenweddingen.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1891.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0045

Einleitung.

Die ausserordentliche Bedeutung, welche die Farbstoffe der Rosanilinreihe in kurzer Zeit für die Farbindustrie gewonnen haben, ist die Veranlassung gewesen für die eifrigen Bemühungen, einen Einblick in die anscheinend sehr komplizierten Konstitutionsverhältnisse jener wichtigen Farbkörper zu gewinnen. In dieser Richtung haben die Arbeiten von A. W. v. Hofmann, Kekulé, Caro, Wanklyn und Graebe grundlegend gewirkt, doch blieb es den hervorragenden experimentellen Versuchen von Emil und Otto Fischer[1]) vorbehalten, das Beweismaterial für die von ihnen aufgestellte und allen Anforderungen unserer heutigen Theorien genügende Konstitutionsformel des Pararosanilins zu liefern.

Danach ist das Pararosanilin ein Triamidotriphenylcarbinol und leitet sich ab vom zugehörigen Kohlenwasserstoff, dem Paraleukanilin, einem Triamidotriphenylmethan.

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ OH \end{matrix}$$

Paraleukanilin. Parosanilin.

Die ausserordentlich leicht von statten gehende Reduktion des Trinitrotriphenylcarbinols zum Pararosanilin allein genügt fast, um letzteres als Triamidotriphenylcarbinol zu kennzeichnen, da das Vorhandensein von drei Amidogruppen im Pararosanilin durch die Existenz der ent-

1) Ann. Chem. Pharm. 194. 285.

sprechenden Diazoverbindung zweifellos nachgewiesen ist. Indessen ist das Carbinol bei Gegenwart von Säuren nicht beständig, vielmehr zeichnen sich die Salze des Pararosanilins durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser aus. Bei der Salzbildung wird demnach Wasser aus dem Molekül des Triamidotriphenylcarbinols ausgeschieden, ein Vorgang, der, wie weiter unten zu zeigen, mit grösserer Deutlichkeit bei der Salzbildung des dieser Reihe angehörenden Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols beobachtet werden kann.

Wenn man bei dieser Anhydridbildung von einer molekularen Umlagerung absieht, giebt es zwei Möglichkeiten für die Erklärung jener Reaktion. Die Hydroxylgruppe des Carbinols vereinigt sich entweder mit einem Wasserstoffatom eines Benzolrestes oder aber mit dem einer Amidogruppe zu Wasser. Im ersteren Fall tritt Bindung des Methankohlenstoffatoms mit dem Kohlenstoff eines Benzolrestes, im zweiten Fall mit dem Stickstoff einer Amidogruppe ein.

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C = C_6H_3.NH_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ NH. \end{matrix}$$

Die erstere Annahme würde die Existenz eines Kohlenwasserstoffs von der Form $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = C_6H_4$, eines Phenylendiphenylmethans voraussetzen, ohne dass es indessen möglich gewesen wäre, diesen darzustellen.

Für die zweite Annahme spricht die leichte Bildung von Pararosanilin aus Trinitrotriphenylcarbinol und die Rückbildung des Triamidotriphenylcarbinols aus den Salzen des Pararosanilins unter Wasseraufnahme, eine Reaktion, bei welcher der Farbstoff wieder in eine farblose Form übergeführt wird. Diese Rückbildung des Carbinols aus den Salzen erfolgt sofort bei der Einwirkung von Alkalien,

so dass es überhaupt unmöglich ist, die Anhydridform im freien Zustand zu isolieren. Dass dabei thatsächlich unter Wasseraufnahme das Carbinol regeneriert wird, zeigte überzeugend A. W. v. Hofmann, dem es nicht gelang, das eine Molekül Wasser ohne Zersetzung der Substanz wieder abzuspalten. Bei der Salzbildung dieses Carbinols tritt also die oben formulierte Kohlenstoff-Stickstoffbindung ein, welche bei der Rückbildung des Carbinols wieder gesprengt wird.

Auch durch reduzierende Mittel ist die Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung verhältnismässig leicht zu erreichen unter Bildung von Triamidotriphenylmethan nach folgender Gleichung:

$$(NH_2C_6H_4)_2 = C\begin{cases} C_6H_4 \\ | \\ NH \end{cases} + 2H =$$

$$(NH_2.C_6H_4)_2 = C<\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ H. \end{matrix}$$

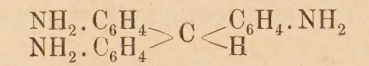
Das Vorhandensein dieser Kohlenstoff-Stickstoffbindung hat sich inzwischen an einer grossen Reihe von Farbstoffen nachweisen lassen und bildet bei den Verbindungen der Rosanilingruppe die Hauptcharakteristik für den Eintritt des Färbevermögens.

So einfach nun auch an und für sich diese Erklärung der Farbstoffbildung beim Parasosanilin erscheinen mag, so stiess man doch bei Anwendung der Theorie auf Derivate des Rosanilins vorübergehend auf Schwierigkeiten.

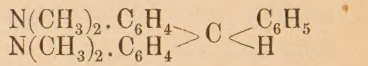
Beim Behandeln von Benzaldehyd mit Dimethylanilin erhielt bekanntlich O Fischer die Leukoverbindung eines prächtigen grünen Farbstoffs, welcher Bittermandelölgrün oder Malachitgrün genannt wurde. Die Annahme, dass hiermit ein neues Glied der Rosanilinreihe vorliege, wurde durch eingehende Versuche von O. Fischer sehr bald bestätigt, und zwar ergaben diese Untersuchungen mit

denen von Doebner (Ber. XI 2274), dass die Leukobase des grünen Farbstoffs das Tetramethyldiamidotriphenylmethan sei, dass also Derivate des Diamidotriphenylmethans in analoger Weise Farbstoffbildung zeigen, wie die Triamidoverbindungen der Triphenylmethanreihe.

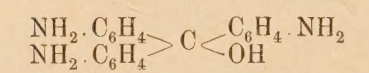
Die durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans erhaltene Farbbase musste demnach in Analogie mit den oben für das Pararosanilin entwickelten Verhältnissen ein Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol sein. Es finden diese Beziehungen in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



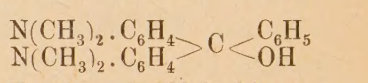
Paraleukanilin.



Leukobase des Malachitgrüns.



Farbbase des Pararosanilins.



Farbbase des Malachitgrüns.

In Verfolg der für das Pararosanilin entwickelten Gesetzmässigkeit bei der Farbstoffbildung, welche auf dem Eintritt der Anhydridbildung beruht, musste auch bei der Entstehung des Malachitgrüns aus der Farbbase dieser Anforderung durch den Austritt von 1 Molekül Wasser genügt werden.

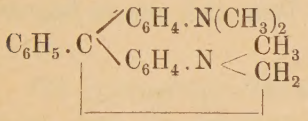
Der Wasserverlust resultirt auf Kosten der am Methankohlenstoff befindlichen Hydroxylgruppe und eines der am Stickstoff gelagerten Wasserstoffatome. Da nun im vorliegenden Fall die letzteren sämtlich durch Methylgruppen ersetzt sind, scheint die Theorie der Farbbildung hier auf Schwierigkeiten zu stossen.

In der That haben Doebner[1]) und Otto Fischer[2]), ersterer sogar unter Aufgabe der beim Pararosanilin be-

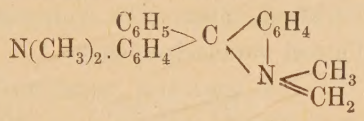
1) Ber. XI, 1240. XII, 1468.

2) Ber. XII, 1668.

gründeten Ansicht der Abhängigkeit der Farbbildung von der Kohlenstoff-Stickstoffbindung, die Entstehung des Malachitgrüns anderweitig zu formulieren versucht:



Doebner.



O. Fischer.

Die Doebner'sche Formel trägt, wie schon hervorgehoben wurde, der Zugehörigkeit des Malachitgrüns zur Rosanilinreihe nicht Rechnung, während die letztere Formel unter Beibehaltung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung das Vorhandensein einer Methylengruppe verlangt, für deren Existenz kein Analogiefall vorliegt.

Emil und Otto Fischer[1]) gaben denn auch bald eine weit näherliegende und durch das Experiment direkt bestätigte Erklärung für die Bildung des Malachitgrüns aus dem Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol.

Eine Erscheinung, welche schon beim Rosanilin hervorgehoben wurde, nämlich die Nichtexistenz der freien Anhydridverbindung, welche vielmehr, sobald aus den Salzen des Pararosanilins die Säure abzuspalten versucht wird, alsbald unter Wasseraufnahme in das farblose Triamidotriphenylcarbinol übergeht, weist mit einiger Notwendigkeit darauf hin, dass bei der Bildung des Farbstoffs, also auch bei dem Verlust des Wassermoleküls, die im gefärbten Salz vorhandene Säure beteiligt ist. Diese Erkenntnis hatte eine weitere Präzisierung der bei der Farbbildung eintretenden Reaktionen seitens der genannten Forscher zur Folge. Demnach findet beim Rosanilin zunächst eine einfache Salzbildung unter Anlagerung von 1 Molekül Säure, zum Beispiel Salzsäure, an eine der Amidogruppen statt, das gebildete normale und farblose Salz geht aber unter

1) Ber. XII, 2347.

Wasserverlust, welcher auf Kosten der am Methankohlenstoff befindlichen Hydroxylgruppe und eines Wasserstoffatoms der Säure eintritt, in die Anhydroverbindung, den Farbstoff, über. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$(NH_2.C_6H_4)_2 : C<\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\OH\end{matrix} + HCl =$$

$$(NH_2.C_6H_4)_2 : C<\begin{matrix}C_6H_4.NH_2.HCl\\OH\end{matrix} =$$

$$(NH_2.C_6H_4)_2 : C\begin{matrix}\diagup C_6H_4\\ \quad | \quad \diagup H\\ \diagdown N \text{—} H\\ \qquad \diagdown Cl.\end{matrix} + H_2O.$$

Bei der Zersetzung dieses Salzes durch Alkalien wird dann unter Abspaltung der Säure die Stickstoff-Kohlenstoffbindung gesprengt und unter Wasseraufnahme das Carbinol regeneriert.

Wendet man diesen Vorgang nun auch auf die Farbbase des Malachitgrüns an, so sind die im obigen erörterten Schwierigkeiten beseitigt und der Verlauf der Reaktion gestaltet sich folgendermassen:

$$N(CH_3)_2.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\OH\end{matrix} + HCl =$$

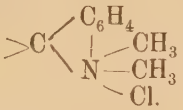
$$N(CH_3)_2.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl\\OH\end{matrix} =$$

$$N(CH_3)_2\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\end{matrix}>C\begin{matrix}\diagup C_6H_4\\ \quad | \quad \diagup CH_3\\ \diagdown N \text{—} CH_3\\ \qquad \diagdown Cl.\end{matrix} + H_2O.$$

Nun beobachtet man in der That beim Auflösen der Farbbase des Bittermandelölgrüns in verdünnter Salzsäure die Entstehung eines farblosen Salzes in der farblosen Lösung. Letztere geht indessen beim Erwärmen oder bei längerem Aufbewahren in die intensiv grüngefärbte Lösung der Anhydroverbindung, des Malachitgrüns, über. Noch besser zeigt diese Erscheinung das Paranitroderivat dieser Farbbase.

Aus diesen Versuchen geht demnach unzweifelhaft hervor, dass der Prozess der normalen Salzbildung und jener der Anhydridbildung nach einander, und zwar letzterer durch das Auftreten intensiver Färbung bemerkbar, verlaufen.

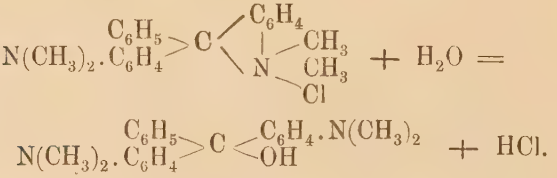
Die Abweichung dieser letzteren Annahme von der weiter oben für das Rosanilin entwickelten Theorie liegt einzig in der Notwendigkeit, für die Erklärung der soeben beschriebenen Doppelreaktion ein fünfwertiges Stickstoffatom zu Hülfe nehmen zu müssen. Es erscheint gerade dieser Punkt auch zunächst als eine Schwäche der neuen Theorie. Die letzterer zu Grunde gelegte Formel lässt auf den ersten Blick erkennen, dass der färbende Charakter der vorliegenden Verbindung, des Malachitgrüns, begründet ist in dem Vorhandensein der farbbildenden Gruppe



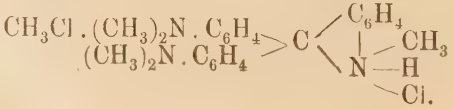
Diese Gruppe erscheint der Formel nach als eine quaternäre Ammoniumverbindung, ist aber durch ihr chemisches Verhalten keineswegs als solche gekennzeichnet. Während nämlich die Chloride der quaternären Ammoniumbasen ihr Chlor erst bei der Einwirkung von Silberoxyd abgeben, wird das Chlor der chromogenen Gruppe der Rosanilinfarbstoffe bereits durch Ammoniak in der Kälte eliminiert und dabei unter Wasseraufnahme der bis dahin fünfwertige Stickstoff in dreiwertigen verwandelt. Während ferner die aus den Chloriden durch Silberoxyd erhaltenen freien Ammoniumbasen sämtlich in Wasser leicht löslich sind, zeigen die aus den Farbsalzen der Rosanilinreihe durch Alkali abgeschiedenen Carbinole Unlöslichkeit in Wasser. Dieses scheinbar abweichende Verhalten der Ammoniumgruppe der Farbsalze von den eigentlichen

Ammoniumverbindungen findet aber nach E. und O. Fischer seine Begründung in der Natur des mit jener Ammoniumgruppe verbundenen Triphenylcarbinolrestes. Letzterer ist ausgezeichnet durch vorwiegend saure Eigenschaften und wird deshalb in seinem Verhalten gegenüber der Ammoniumgruppe wesentlich anders erscheinen als ein mit derselben verbundenes Alkoholradikal. Die saure Natur des Triphenylcarbinolrestes, welche gestattet, denselben geradezu als Säureradikal aufzufassen, veranlasst dementsprechend das lose Gefüge jener chromogenen Ammoniumgruppe, aus welcher durch wässrige Alkalien das Chlor entfernt und die Fünfwertigkeit des Stickstoffatoms in die dreiwertige Form übergeführt wird.

Die Einwirkung von Alkalien auf die Salze des Rosanilinreihe bildet daher die Umkehrung der für die Entstehung dieser Salze aus den Carbinolen entwickelten Reaktionen.



In derselben Abhandlung bringen E. und O. Fischer auch den experimentellen Vergleich zwischen einer leicht zerfallenden chromogenen Ammoniumgruppe und einer echten quaternären Ammoniumgruppe, welche in einer Verbindung sich vorfinden. Das Methylgrün, durch einen Mehrgehalt von CH_3Cl vor dem der Rosanilinreihe angehörenden Pentamethylviolett ausgezeichnet, besitzt die Konstitution:



In dieser Verbindung sind demnach zwei verschiedene Ammoniumgruppen vorhanden, von denen nur die eine mit dem Methankohlenstoff verbundene das für die chromogene Stickstoffgruppe geltende Verhalten zeigen kann, während von der zweiten Ammoniumgruppe allgemein für die Klasse der Ammoniumverbindungen gültige Reaktionen erwartet werden müssen. Der Versuch bestätigt thatsächlich eine derartige Annahme vollkommen. Eine Lösung von reinem Methylgrün in Wasser wird durch verdünntes Alkali sofort entfärbt. Das gebildete Carbinol bleibt aber infolge der im Molekül vorhandenen unveränderten Ammoniumchloridgruppe in Lösung, während Rosanilin und Bittermandelölgrün bei der gleichen Behandlung in Gestalt ihrer farblosen Carbinole gefällt werden.

Durch konzentriertes Alkali wird das Carbinol des Methylgrüns gefällt. Die so gewonnene harzige Masse stellt aber keineswegs die in der zweiten Ammoniumgruppe vom Chlor befreite Base dar, sondern zeigt trotz langen Auswaschens mit konzentrierter chlorfreier Natronlauge noch einen bedeutenden Chlorgehalt. Für diese Verbindung dürfte demnach die Formel gelten:

$$ClCH_3 . N(CH_3)_2 . C_6H_4 \\ N(CH_3)_2 . C_6H_4 > C < C_6H_4NHCH_3 \\ OH.$$

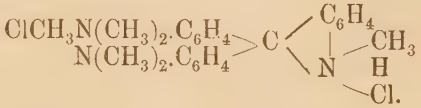
Die für die Ammoniumchloride der Alkoholradikale allgemein angewendete Methode der Entfernung des Chlors mit Silberoxyd führt auch hier zum Ziel, und die erhaltene chlorfreie Base, welche eine Ammoniumgruppe enthält, deren fünfwertiger Stickstoff unverändert geblieben ist, zeigt volle Analogie mit den Ammoniumbasen der Alkoholradikale. Das chlorfreie Carbinol ist daher gleichfalls in Wasser löslich.

$$OH . CH_3 . N(CH_3)_2 . C_6H_4 \\ N(CH_3)_2 . C_6H_4 > C < C_6H_4 . NHCH_3 \\ OH.$$

Wird die Lösung der Base nun mit Salzsäure oder Essigsäure behandelt, so bleibt dieselbe bei vorsichtigem Zusatz der Säure farblos. Es entsteht das normale Salz, in welchem neben einem mit Chlor verbundenen fünfwertigen Stickstoff noch der zur chromogenen Gruppe gehörige, durch Anlagerung von Salzsäure gekennzeichnete Stickstoff sich findet.

$$ClCH_3N(CH_3)_2.C_6H_4 \\ N(CH_3)_2.C_6H_4 > C < \begin{matrix} C_6H_4.NHCH_3.HCl. \\ OH \end{matrix}$$

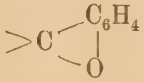
Letzterer tritt nun beim Erwärmen plötzlich in Bindung mit dem Methankohlenstoff, und im selben Moment wird die intensiv grüne Färbung des wiedergebildeten Methylgrüns wahrnehmbar. Die zweite quartäre Ammoniumgruppe bleibt dabei unverändert.



Der angeführte Fall zeigt also neben einander das Verhalten einer normalen quaternären Ammoniumbase und einer durch Kohlenstoff-Stickstoffbindung erzeugten quaternären Farbgruppe. Die letztere ist gegen Alkalien unbeständig, während erstere ihr Halogen erst bei der Einwirkung von Silberoxyd verliert. Während ferner bei der Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung unter Wasseraufnahme unlösliche Farbbasen entstehen, überwiegt beim Vorhandensein einer zweiten ächten quartären Ammoniumgruppe der Einfluss derselben die allgemein für die Farbbasen geltenden Eigenschaften. Die erhaltenen Basen sind nämlich in Wasser löslich und bilden bei der Vereinigung mit Säuren die Farbstoffe zurück.

Es verdient noch einmal hervorgehoben zu werden, dass die Existenz eines Farbstoffs der Rosanilinreihe bedingt ist durch das Auftreten des fünfwertigen Stickstoffatoms und der Kohlenstoff-Stickstoffbindung in der chro-

mogenen Gruppe, und dass ohne diese Bedingungen keine gefärbten Verbindungen dieser Reihe bestehen. So sind z. B. alle in reinem Zustande erhaltenen Carbinolbasen völlig farblos, und ist in dieser Erscheinung der wesentliche Unterschied der Rosanilingruppe von den Verbindungen der Rosolsäurereihe zu suchen, deren chromogene Gruppe



bei der Salzbildung nicht beteiligt und infolgedessen gegen Säuren wie Alkalien relativ beständig ist.

An dieser Stelle mag auch die Ansicht, welche E. und O. Fischer[1]) über die durch den Eintritt verschiedener Gruppen in Verbindungen der Rosanilinreihe bewirkten Farbtönungen entwickelten, eine kurze Erwähnung finden, weil dieser Punkt, wenn er auch für die vorliegende Arbeit auf den ersten Blick kein Belagmaterial zu liefern scheint, dennoch geeignet sein dürfte, zur Erklärung mancher später zu beschreibenden Beobachtungen einen Beitrag zu liefern. Die chromogene Gruppe ist, abgesehen von ihrem Mehr- oder Mindergehalt an Methyl, in den oben erwähnten Farbstoffen wesentlich die gleiche, und dennoch ist der Unterschied in der Färbung zum Beispiel beim Methylviolett und dem ihm so nahe stehenden Methylgrün in's Auge springend. Nun zeigt das aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin gewonnene Parabittermandelölgrün eine der des Bittermandelölgrüns selbst sehr ähnliche Färbung, welche nur durch einen Stich in's Gelbe ausgezeichnet ist. Es darf deshalb der Nitrogruppe keine wesentliche Beeinflussung der Farbnuance zugemessen werden. Wird diese Nitrogruppe aber in die Amidogruppe übergeführt, so schlägt die Farbe vom Grün zum Rotviolett um. Die Grünfärbung wird demnach veranlasst sein durch den Eintritt von Methylgruppen in die

1) Ber. XII 2352.

Amidogruppen des Diamidotriphenylcarbinols, und erst durch den Hinzutritt einer dritten, in Parastellung zum Methankohlenstoff befindlichen Amidogruppe wird die Farbe dem Rot näher geführt. Letztere Amidogruppe verliert aber wieder ihren Einfluss auf die Bestimmung der Farbnuance, sobald sie in die quaternäre Ammoniumform übergeführt wird, indem dabei die grüne Farbe des Methylgrüns entsteht. Auch die Ammoniumgruppe scheint demnach nicht imstande zu sein, Farbwirkungen erheblicher Art hervorzurufen. Wie oben gezeigt, veranlasst sie aber die grössere Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser.

Bei den bisher behandelten Erscheinungen der Rosanilinreihe hat die relative Stellung der Amidogruppen zum Methankohlenstoffatom keine weitere Berücksichtigung gefunden. Es ist indessen für die Beurteilung der vorliegenden Arbeit von Wichtigkeit, auf diese bei der Konstitutionsfrage des Rosanilins von einschneidender Bedeutung gewesenen Verhältnisse näher einzugehen. Auch über diesen Punkt geben Arbeiten von E. und O. Fischer[1]) den erwünschten Aufschluss.

So naheliegend es auch war, in Analogie mit der für Verbindungen der Indigogruppe nachgewiessenen Anhydridbildung zwischen den Substituenten in der Orthostellung von diesen auf die Orthostellung wenigstens einer Amidogruppe des Rosanilins zum Methankohlenstoff zu schliessen, und so sehr auch die anfangs angenommene Bildung des Rosanilins aus Orthotoluidin und Anilin dieser Annahme entsprechen mochte, musste diese Ansicht doch aufgegeben werden, sobald E. und O. Fischer bewiesen, dass das Orthotoluidin überhaupt nicht zur Bildung von Rosanilin befähigt sei, letzteres vielmehr seine Entstehung dem Gemisch von Para- und Orthotoluidin zu verdanken habe,

1) Ann. Chem. Pharm. 194, 289, Ber. 2204.

wobei der Methankohlenstoff dem Paratoluidin angehört. Die drei Amidogruppen des Rosanilins stehen vielmehr, wie sich direkt beweisen lässt, sämtlich in Parastellung zum Methankohlenstoff. Bei der Überführung des Pararosanilins in Aurin mit Hilfe der Diazoverbindungen und darauffolgende Spaltung des Aurins entstehen Phenol und Dioxybenzophenon. Letzteres kann wieder in Phenol und p-Oxybenzoësäure gespalten werden. Die Parastellung einer Hydroxylgruppe steht demnach ausser Zweifel. Für die Parastellung der anderen Hydroxylgruppe des Dioxybenzophenons ist die Synthese des letzteren aus Anisaldehyd beweisend. Zwei diesen Hydroxylgruppen entsprechende Amidogruppen des Rosanilins befinden sich demnach zweifelsohne in Parastellung zum Methankohlenstoff.

Das aus Benzaldehyd und Anilin entstehende Diamidotriphenylmethan steht in naher Beziehung zum Rosanilin. Es kann durch salpetrige Säure in das Dioxytriphenylmethan übergeführt werden, und letzteres liefert bei der Spaltung mit Alkalien das oben erwähnte Dioxybenzophenon. Folglich befinden sich auch im Diamidotriphenylmethan die beiden Amidogruppen in Parastellung zum Methankohlenstoff.

Behandelt man aber Paranitrobenzaldehyd mit Anilin, so gelangt man zum Paranitrodiamidotriphenylmethan, und da letzteres bei der Reduktion Leukanilin liefert, so ist hiermit auch für die dritte Amidogruppe des Pararosanilins die Parastellung nachgewiesen.

Die Parastellung wenigstens einer Amidogruppe ist deshalb von grosser Bedeutung für die Farbbildung der Rosanilincarbinole überhaupt, weil sie die Grundbedingung für den Eintritt intensiver Farbbildung liefert, welche bei anderer Stellung der Amidogruppen nur unvollkommen einzutreten scheint.

Nachdem die im vorstehenden zusammengefassten Ge-

sichtspunkte für die Beurteilung der Farbstoffbildung der Basen aus der Rosanilinreihe aufgestellt waren, lag es nahe, diese Untersuchungen auch auf andere verwandte und ähnlich konstituierte Verbindungen auszudehnen. Aus dem Diamidotriphenylmethan aus Benzaldehyd und Anilin, welches infolge seiner leichten Überführbarkeit in das Jodmethylat des Bittermandelölgrüns als die Muttersubstanz des letzteren angesehen werden muss, erhielt Otto Fischer durch Oxydation einen blauen Farbstoff. Doebner[1]) indessen giebt bereits der Ansicht Ausdruck, dass die Salze des Diamidotriphenylcarbinols nur noch unvollkommene Farbstoffe sind, welche Wolle und Seide violett aber unächt anfärben. Der Charakter als Farbstoff ist bei ihnen weit weniger entwickelt als beim Rosanilin. Wir beobachten demnach bei abnehmender Basicität der Farbblase auch eine Abnahme des Färbevermögens, und es lag Grund vor, anzunehmen, dass diese Abnahme in der Monoamidoverbindung des Triphenylmethans ihren Höhepunkt erreichen würde.

Neuerdings ist es nun Baeyer und Löhr[2]) gelungen, das p-Amidotriphenylmethan darzustellen, indem sie p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure condensierten, das erhaltene p-Nitrotriphenylmethan durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Amidoverbindung überführten und durch Oxydation derselben zum p-Amidotriphenylcarbinol gelangten. Dieses bildet nun ebenso wie das p-Diamido- und das p-Triamidotriphenylcarbinol eine farblose Base, deren Salze indessen gefärbt erscheinen. So ist zum Beispiel das salzsaure Salz dieser Verbindung, für welches die normale Struktur $(C_6H_5)_2 : COH.C_6H_4.NH_2HCl + H_2O$

1) Ann. Chem. Pharm. 217, 245.
2) Ber. XXIII 1621.

durch die Analyse nachgewiesen ist, ein rotgefärbter Körper, welcher aber nicht imstande ist, die tierische Faser anzufärben. Aus letzterem Umstand ergiebt sich der wesentliche Unterschied zwischen der p-Monoamidoverbindung einerseits und der p-Diamido- und p-Triamidoverbindung des Triphenylmethans andererseits. Nicht minder weicht die Nuance der Farbe in den Salzlösungen des Amidotriphenylcarbinols, welche als rot mit einem Stich in's Gelbe erscheint, von der violetten Farblösung der Salze der Diamido- und Triamidoverbindung ab.

Baeyer führt die Ursache dieses abweichenden Verhaltens des Monoamidoverbindung auf deren geringe Rasicität zurück, welche ihr nicht gestattet, mit der als schwache Säure fungierenden tierischen Faser ein Salz zu bilden und infolgedessen diese zu färben.

Wenn schon mit dieser Begründung jener auffallenden Erscheinung der heutigen Theorie der Farbstoffbildung genügt ist, so muss doch hervorgehoben werden, dass es Baeyer und Löhr nicht gelang, die bei der Salzbildung des p-Triamidotriphenylcarbinols beobachtete Wasserabspaltung experimentell für die Monoamidoverbindung nachzuweisen. Das salzsaure sowie das schwefelsaure Salz enthalten Wasser, welches nicht unter der Zersetzungstemperatur der Substanz entfernt werden kann. Aber auch für diese Erscheinung sind in der Rosanilinreihe bereits Analoga vorhanden; denn nach Hofmann gelingt es nicht, das oxalsaure Rosanilin von seinem Krystallwasser ohne Zersetzung der Substanz zu befreien.

Man darf also wohl trotz dieses abweichenden Verhaltens der p-Monoamidotriphenylcarbinolsalze diese als die Muttersubstanzen der Farbstoffe der Rosanilingruppe betrachten, ohne für dieselben eine andere Konstitution annehmen zu müssen.

Die Resultate der vorstehend behandelten Arbeit von

Bayer und Löhr legten es nahe, die damit angeregten Untersuchungen über Farbstoffbildung auch auf einige Fälle auszudehnen, die nicht im unmittelbaren Zusammenhang mit den Farbstoffen der Rosanilinreihe stehen, aber vermöge einfacherer Strukturverhältnisse auf ein ähnliches leichter zu beobachtendes Verhalten schliessen liessen. Es sind dies das p-Amidophenylcarbinol oder der p-Amidobenzylalkohol

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH_2\end{cases}$$

und das p-Diamidodiphenylcarbinol

$$\begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\OH.\end{matrix}$$

Bevor wir aber auf das Studium dieser Verbindungen eingehen, seien einige Versuche angeführt, welche im Anschluss an die Baeyer-Löhr'sche Arbeit einen Beitrag zu früheren Mitteilungen von O. Fischer und Roser[1]) und O. Fischer und Fränkel[2]) liefern.

1) Ber. XIII 674.

2) Ann. Chem. Pharm. 241, 362.

Experimenteller Teil.

1. p-Amidotriphenylmethan.

O. Fischer und Roser stellten aus Benzhydrol durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Chlorzink ein Amidotriphenylmethan dar, für dessen Amidogruppe die Parastellung zum Methankohlenstoff angenommen wurde, weil bei allen Aldehydcondensationen der Anilinbasen die Amidogruppe stets in die Parastellung tritt, falls letztere unbesetzt ist. Später haben O. Fischer und Fränkel das Studium dieser Amidoverbindung wieder aufgenommen. Dieselbe wurde zunächst durch Einwirkung salpetriger Säure und Behandeln der Diazoverbindung mit Kupfercyanür in das Nitril verwandelt und letzteres durch tagelanges Kochen mit alkoholischer Kalilauge zur entsprechenden Triphenylmethancarbonsäure verseift. Die auf diese Weise erhaltene Säure zeigt im Schmelzpunkt 161—162° und in ihren sonstigen Eigenschaften eine auffallende Übereinstimmung mit der von Baeyer[1]) aus Phtalophenon durch alkoholische Natronlauge und folgende Reduktion mit Zinkstaub gewonnenen Triphenylmethan-o-carbonsäure. Das aus Benzhydrol und Anilin erhaltene Amidotriphenylmethan wurde deshalb als Orthoverbindung bezeichnet. Als Paraverbindung hätte es durch obige Reaktion die von Oppenheimer[2]) aus Terephtalaldehyd durch Conden-

1) Ann. Chem. Pharm. 202.50.

2) Ber. XIX 2028.

sation mit Benzol und folgende Oxydation dargestellte und über dem Siedepunkt des Quecksilbers schmelzende Triphenylmethan-p-carbonsäure liefern müssen.

Nachdem nun Baeyer und Löhr das p-Amidotriphenylmethan aus Paranitrobenzaldehyd und Benzol dargestellt und ausführlich beschrieben haben, musste die ausserordentliche Ähnlichkeit dieses Körpers mit dem Amidoprodukt aus Benzhydrol und Anilin auffallen. Dies gab die Veranlassung, dass beide Substanzen noch einmal dargestellt und verglichen wurden. Dabei ergaben sich die folgenden, für die sichere Identität beider Verbindungen sprechenden Resultate.

Die nach Baeyer und Löhr erhaltene Base krystallisiert in grossen glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 83—84°. Derselbe Schmelzpunkt und die gleiche Krystallisationsfähigkeit zeichnen die aus Benzhydrol erhaltene Base aus.

Die durch Behandeln der Basen mit Essigsäureanhydrid gebildeten Acetylverbindungen zeigen beide den gleichen Schmelzpunkt 167—168° und kristallisieren in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Die von Baeyer und Löhr gemachte Angabe des Schmelzpunktes des Acetyl p-Amidotriphenylmethans bei 157° ist um 10° zu niedrig.

Werden die beiden Basen in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt, so erhält man beim Eindampfen der Lösung und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser in beiden Fällen dasselbe Jodmethylat in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 184—185°.

Durch Kochen der Basen in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisieren des beim Verdampfen der Lösung hinterbliebenen Rückstandes aus Alkohol entsteht bei beiden Basen derselbe in weissen Nadeln krystallisierende Thioharnstoff vom Schmelzpunkt 123°.

Schliesslich liefert auch die aus Benzhydrol gewonnene Base nach Einführung der Acetylverbindung und folgende Oxydation mit Chromsäure das aus Benzol in glänzenden Nadeln krystallisierende Acetyl-p-Amidotriphenylcarbinol vom Schmelzpunkt 176°, wie es Bacyer und Löhr erhielten.

Danach kann wohl die Ansicht, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin eine Orthoamidoverbindung sei, nicht länger aufrecht erhalten werden. Beide Basen sind demnach identisch und haben die Amidogruppe in Parastellung zum Methankohlenstoff.

Die von O. Fischer und Fränkel infolge ihrer Versuchsresultate geäusserte Ansicht, dass bei der Condensation der aromatischen Basen mit Alkoholen nicht dieselben Gesetzmässigkeiten vorwalten wie bei den Condensationsvorgängen der Basen mit den Aldehyden, kann nunmehr gleichfalls als hinfällig bezeichnet werden.

Bei Gelegenheit dieser Versuche lag es nahe, auch die von Oppenheimer beschriebene sogenannte Triphenylmethan p-carbonsäure zum Vergleich der erhaltenen Resultate wieder darzustellen. Leider aber reichte das vorhandene Material nicht aus, um die für einen Condensationsversuch nötige Menge Terephtalaldehyd zu gewinnen. Wir haben letzteren durch Einleiten von Chlor in die Dämpfe siedenden p Xylols und Zersetzen des gebildeten Dichlorids durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat darzustellen gesucht. Es sei hier gestattet, darauf hinzuweisen, dass die Umsetzung des Xylilendichlorids mit Wasser und Bleinitrat sowohl, als auch mit Wasser und Kupfernitrat, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, den Aldehyd zu isolieren, äusserst schlechte Ausbeuten liefert, sodass wir uns veranlasst sahen, diese Versuche aufzugeben.

2. p-Amidobenzylalkohol

Dieser bisher unbekannte Körper ist das einfachste p-Amidocarbinol, und es musste daher die Salzbildung gerade dieser Substanz ein gewisses Interesse beanspruchen.

Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers sind nicht neu. Beilstein und Kuhlberg[1] versuchten zuerst, den p-Amidobenzylalkohol durch Reduktion von p-Nitrobenzylacetat und folgende Verseifung des Esters zu erhalten. Ihre Versuche führten aber nur zu einem in braunen Flocken sich abscheidenden Zersetzungsprodukt.

Herr van Scherpenberg, dessen Manuskript mir vorlag, hat vor 6 Jahren diese Versuche wieder aufgenommen und günstigere Resultate dabei erzielt, musste aber infolge langwieriger Erkrankung die Arbeit abbrechen. Er hebt bereits hervor, dass das nach Angabe von Beilstein und Kuhlberg gewonnene p-Nitrobenzylacetat, entgegen den Angaben jener beiden Verfasser, ein sehr beständiges Produkt ist, welches sich weder unter unter den Einfluss der Luft noch des Lichtes verändert. Van Scherpenberg reduzierte dann das p-Nitrobenzylacetat mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure unter gelindem Erwärmen und tüchtigem Schütteln. Er beobachtete dabei in konzentrierten Lösungen, besonders beim Abkühlen, die Ausscheidung des gelbroten Zinndoppelsalzes der Base als krystallinischer Niederschlag, der beim Verdünnen mit Wasser leicht wieder in Lösung geht. Diese Lösung wurde dann mit Alkali gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende rotgelbe Produkt war ausgezeichnet durch den hohen

1) Ann. Chem. Pharm. 147.343.

Schmelzpunkt 215° und Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Da die Analyse der Formel des p-Amidobenzylacetats entsprechende Werte lieferte, muss angenommen werden, dass der Körper als eine polymere Form vorgelegen hat. Durch Verseifung des p-Amidobenzylacetats mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° erhielt van Scherpenberg einen rotbraunen Körper, dessen Analyse nach längerem Trocknen bei 105° die der Formel $C_6H_4 \begin{cases} CH_2OH \\ NH_2HCl \end{cases} H_2O$ entsprechenden Zahlen ergab. Auch das Chlorplatinat des Körpers erwies sich als normal zusammengesetzt. Der freie p-Amidobenzylalkohol wurde durch van Scherpenberg nicht mehr untersucht.

Einige von uns vorgenommene Abänderungen des Reduktionsverfahrens führten dann zu den im folgenden niedergelegten Resultaten.

p-Nitrobenzylchlorid wird in konzentrierter alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der heiss filtrierten gelblichen Lösung scheiden sich beim Erkalten prachtvolle grosse gelbliche Blätter von p-Nitrobenzylacetat aus, welche von der Mutterlauge befreit und getrocknet den für den Körper bestimmten Schmelzpunkt 79° zeigen. Die Substanz ist, wie schon van Scherpenberg hervorhob, durchaus beständig.

p-Nitrobenzylacetat wird mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, indem 10 g des Esters in Portionen von etwa 1 g in die erwärmte Zinnchlorürlösung eingetragen werden. Die Reduktion verläuft bei kräftigem Umschütteln ziemlich schnell und ist beendet, sobald das eingetragene Nitrobenzylacetat völlig in Lösung gegangen ist. Die rote Lösung wird dann sofort mit viel Wasser verdünnt und in dieselbe Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Zinns eingeleitet. Die vom ausgeschiedenen

Schwefelzinn abfiltrierte farblose Lösung wird bis zur Ausscheidung der Krystallhaut eingeengt. Beim Erkalten werden feine, farb- und geruchlose, in Wasser leicht lösliche Nadeln erhalten, welche das salzsaure Salz des Alkohols darstellen. Es wird also bei der Reduktion gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Natriumcarbonat die feinkrystallinische farblose Base, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. So behandelt, bildet der Körper schöne silberglänzende farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 95°. Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\NH_2\end{matrix}$ stimmenden Zahlen.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\NH_2\end{matrix}$:	Gefunden:
C = 68,29%	C = 68,07%
H = 7,08%	H = 7,18%
N = 11,38%	N = 11,06%.

Der p-Amidobenzylalkohol ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, schwerer in siedendem Wasser und nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, er ist ferner leicht oxydierbar, indem er aus salpetersaurem Silber durch Reduktion Silber abscheidet.

Die Ausbeute an p-Amidobenzylalkohol ist wesentlich bedingt durch die Dauer der Reduktion, derart, dass sich bei länger andauernder Berührung des Körpers mit der heissen salzsauren Zinnchlorürlösung ölige Condensationsprodukte zu bilden scheinen. Die Ausbeute kann bis zu 70% der theoretisch zu erwartenden Menge gesteigert werden.

Salzsaures Salz des p-Amidobenzylalkohols.

Das salzsaure Salz, erhalten durch Auflösen des Alkohols in verdünnter Salzsäure und Eindampfen bis zu

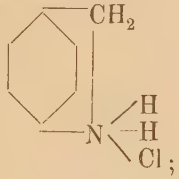
bestimmter Konzentration, bildet lange farblose Nadeln und ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. Die Chlorbestimmung nach Carius ergab Zahlen, welche für den Eintritt von 1 Molekül Salzsäure in 1 Molekül der Base, also für die normale Struktur des Salzes sprechen.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2HCl\\CH_2OH\end{matrix}$: Gefunden:

(im Vakuum getrocknet)

Cl = 22,26% Cl = 22,08%.

Das salzsaure Salz lässt sich auch im Wasserstoffstrome selbst bei 130° unzersetzt erhitzen. An der Luft, sowie beim Trocknen auf 100—120°, färbt es sich schön gelb und färbt dann in alkoholischer Lösung Seide gelb. Löst man das gelbe Salz in Wasser, so wird die Lösung rasch farblos und scheidet beim Eindampfen wieder das normale farblose Salz ab. Es ist wohl zweifellos, dass diese Färbung des vorher farblosen Salzes auf Wasserabspaltung beruht, also auf teilweiser Bildung von



aber diese Wasserabspaltung ist nur unvollständig durchzuführen. Das Salz nimmt im Luftbade nach längerem Trocknen bei 110° an Gewicht ab, während der Chlorgehalt steigt, niemals jedoch war die Wasserabspaltung eine vollständige. Erhitzt man längere Zeit auf 130—140°, so werden Condensationsprodukte gebildet.

Bromwasserstoffsaures Salz.

Das Salz wird erhalten durch Auflösen von p-Amidobenzylalkohol in verdünnter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung. Es krystallisiert in wohlausgebildeten

farblosen Nadeln, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich. In seinem Verhalten gleicht es dem salzsauren Salz durchaus, färbt sich also wie dieses beim Erhitzen gelb und liefert in dieser Gestalt mit Wasser wieder farblose Lösungen. Durch eine Brombestimmung wurde die normale, dem salzsauren Salz des Alkohols entsprechende Zusammensetzung nachgewiesen. Die Brombestimmung nach Carius ergab:

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2OH}_{NH_2.HBr}$:	Gefunden: (im Vakuum getrocknet)
Br = 39,2	Br = 39,1.

Schwefelsaures Salz.

Aus der eingeengten Lösung von p-Amidobenzylalkohol in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich, wenn die Lösung stark sauer ist, gut ausgebildete, schwach gelbliche Nadeln aus, welche schon bei längerem Stehen an der Luft, ebenso beim Waschen mit Wasser oder Alkohol in ein öliges Produkt zerfallen. Die Verbindung dürfte demnach als ein saures schwefelsaures Salz der Base aufzufassen sein. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und zeigt beim Erhitzen auf 105° ebenfalls Gelbfärbung. Das aus derselben durch Zersetzung gebildete ölige Produkt, vielleicht das normale Sulfat, wird in gleicher Gestalt durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Schwefelsäure und Fällen des Salzes mit Aether erhalten. Die Analyse konnte unter diesen Umständen nicht ausgeführt werden.

Oxalsaures Salz.

Zur siedend heissen alkoholischen Lösung der Base wird eine heisse alkoholische Lösung von Oxalsäure gegeben. Sofort scheiden sich feine Kryställchen des in Alkohol und Wasser schwer löslichen sauren Oxalats ab, welche abfiltriert und durch mehrmaliges Umkry-

stallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Das Salz bildet farblose, mikroskopisch kleine Nadeln, welche bei 173° unter Zersetzung schmelzen.

Die Bestimmung der Oxalsäure durch Abscheidung als Calciumoxalat und Wägung als Calciumoxyd ergab Zahlen, welche für den Eintritt von 2 Molekülen der Säure in 1 Molekül der Base sprechen.

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2OH}_{NH_2} + 2\,C_2H_2O_4$: Gefunden:

	I.	II.
$C_2H_2O_4 = 59{,}4\,\%$	$C_2H_2O_4 = 59{,}93\,\%$	$59{,}81\,\%$.

Acetylverbindung.

Eine Lösung von p-Amidobenzylalkohol in wenig Alkohol wird während einer halben Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Beim Ausgiessen der Reaktionsmasse in Wasser scheiden sich feine farblose Nadeln aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 188° zeigen. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig löslich, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, wenig löslich in Chloroform. Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen sprechen für den Eintritt von zwei Acetylgruppen in das Molekül des p-Amidobenzylalkohols, entsprechend der Formel:

$$C_6H_4<^{CH_2O.C_2H_3O}_{NHCOCH_3}$$

Berechnet:	Gefunden:
$C = 63{,}75\,\%$	$C = 63{,}62\,\%$
$H = 6{,}28\,\%$	$H = 6{,}36\,\%$
$N = 6{,}76\,\%$	$N = 6{,}91\,\%$.

Benzoylverbindung.

Dieselbe wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt. Die Base wird in fein verteiltem Zu-

stand mit Eiswasser aufgeschlämmt, einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt und die Masse mit überschüssigem Benzoylchlorrid versetzt. Bei tüchtigem Schütteln, und wenn die Flüssigkeit stets alkalisch gehalten wird, bildet sich sehr bald ein amorphes Produkt, welches sich allmählich zusammenballt. Nach zwölfstündiger Einwirkung wird das Reaktionsprodukt auf dem Filter gesammelt, zerkleinert und mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, bis keine Benzoësäure mehr nachgewiesen werden kann. Die Masse ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser unlöslich, löst sich aber in Eisessig in der Wärme und wird aus letzterem in silberglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 223° erhalten.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Zahlen ist zu schliessen, dass eine Benzoylgruppe in das Molekül eingetreten ist.

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2OH}_{NHCOC_6H_5}$:	Gefunden:
C = 74,01 %	C = 73,82 %
H = 5,77 %	H = 5,93 %
N = 6,17 %	N = 6,27 %.

Benzyliden-amidobenzylalkohol.

p-Amidobenzylalkohol wird während einer halben Stunde mit der für ein Molekül berechneten Menge Benzaldehyd auf dem Wasserbade digeriert. Unter deutlich wahrnehmbarer Wasserabspaltung trübt sich die Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst, und es schieden sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung sternförmig angeordnete Komplexe von feinen grauweissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 95° gefunden wurde.

Beim Erhitzen des Körpers mit verdünnten Mineralsäuren tritt Spaltung in die Komponenten ein, welche amauftretenden intensiven Bittermandelölgeruch sofort zu erkennen ist.

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2OH}_{N=CH.C_6H_5}$:	Gefunden:
C = 79,62 %	C = 79,41 %
H = 6,16 %	H = 5,93 %
N = 6,64 %	N = 6,85 %.

Condensation mit Salicylaldehyd.

Molekulare Mengen von p-Amidobenzylalkohol und Salicylaldehyd werden eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der erhaltene rötliche Körper ist in Alkohol, Aether und Wasser fast unlöslich, löslich aber in Chloroform in der Wärme und wird aus dieser Lösung durch Alkohol in gelbroten seideglänzenden Nadeln abgeschieden. Durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wird der Körper gereinigt. Schmelzpunkt 163°.

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2OH}_{N=CH.C_6H_4OH}$:	Gefunden:
C = 74,01 %	C = 73,99 %
H = 5,72 %	H = 5,87 %
N = 6,17 %	N = 6,03 %.

Condensation mit Zimmtaldehyd.

Der beim Digerieren molekularer Mengen von Amidobenzylalkohol und Zimmtaldehyd erhaltene rotbraune Körper ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Wasser, Benzol, löslich aber in Chloroform in der Siedehitze. Beim Versetzen der Lösung mit Alkohol wird der Körper wieder ausgeschieden und durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation in farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 155° erhalten.

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2OH}_{N=CH-CH=CHC_6H_5}$:	Gefunden:
C = 81,01 %	C = 80,83 %
H = 6,33 %	H = 6,59 %
N = 5,90 %	N = 6,12 %.

Als Resultat unserer Versuche über die Salzbildung des p-Amidophenylcarbinols ergiebt sich demnach eine fast völlige Übereinstimmung mit den von Baeyer und Löhr bei dem p-Amidotriphenylcarbinol beobachteten Erscheinungen. Eine Abweichung von letzteren in der Einleitung besprochenen Verhältnissen ist höchstens darin zu suchen, dass die Salze des p-Amidophenylcarbinols im normalen Zustand farblos erscheinen, während jene rot gefärbt sind. Beim Erwärmen tritt aber auch bei den Salzen des Amidophenylcarbinols eine Färbung ein, welche auf teilweiser Anhydridbildung zu beruhen scheint. Durch die Unfähigkeit, die tierische Faser ächt anzufärben, sind beide Arten von Verbindungen gleich ausgezeichnet.

Die Nuance der Farbe ist bei den Amidophenylcarbinolsalzen beim Erwärmen gelb, bei den Amidotriphenylcarbinolsalzen rot und endlich bei den Triamidotriphenylverbindungen violett.

Die relativ geringe Basicität des Amidobenzylalkohols, veranlasst durch den Eintritt des sauren Carbinolrestes $-CH_2OH$ in den basischen Anilinrest darf auch hier als leitender Gesichtspunkt für die Begründung des so schwach ausgeprägten Färbevermögens dieser Salze hingestellt werden.

3. p-Diamidodiphenylmethan.

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ H. \end{matrix}$$

Nach der von Otto Fischer[1]) zuerst gemachten Beobachtung, dass bei Condensationen von Aldehyden mit geeigneten Salzen primärer aromatischer Basen nicht wie bei Anwendung der freien Basen die Amidogruppe der letzteren in Reaktion mit dem Adehydsauerstoff tritt, sondern vielmehr das zur Amidogruppe in Parastellung befind-

1) Ber. XIII 665.

liche Wasserstoffatom des Benzolringes, scheint diese Reaktion einer grossen Verallgemeinerung fähig zu sein. Die Anwendung derselben müsste bei geeigneter Wahl der Agentien auch zum Diamidodiphenylmethan führen.

Es wurden zu diesem Zweck molekulare Mengen von Methylal, Anilin und salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr mehrere Stunden lang auf 125° erhitzt. Erwartet wurde dabei folgende Reaktion:

$$CH_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2.HCl =$$
$$CH_2{<}^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2.HCl} + 2CH_3.OH$$

Das Reaktionsprodukt bildete eine dickflüssige rote Masse, welche mit Natronlauge übersättigt und zur Entfernung überschüssigen Anilins mit Wasserdämpfen behandelt wurde. Das zurückbleibende zähflüssige Oel erstarrte beim Erkalten zu einer glasigen roten Masse, welche sich in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen löste. Aus dieser Lösung fällte Natriumcarbonat eine amorphe gelblich-graue Substanz, die geringe Löslichkeit in Alkohol und Aether, bessere in Benzol und vor allem Chloroform zeigte und aus diesen Lösungen durch Ligroin als Oel gefällt wurde. Die Base war nicht unzersetzt flüchtig, und konnten weder sie selbst, noch ihre Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure, Pikrinsäure, noch ein Chlorplatinat oder Zinkdoppelsalz krystallinisch erhalten werden.

In der Erwartung, ein für die Untersuchung geeigneteres Produkt zu erhalten, wurde versucht, die Base in das ihr entsprechende Jodmethylat überzuführen. Die Lösung der Base in Salzsäure wurde deshalb zur Trockene verdampft, wobei das mutmassliche salzsaure Salz als braunes Oel hinterblieb, welches mit einem Überschuss von Methylalkohol im Rohr auf 180° erhitzt wurde. Aus dem Reaktionsprodukt konnte indessen nur freies Dimethylanilin und keine

Spur eines festen krystallisierenden Körpers isoliert werden. Die Frage nach dem Verlauf der beschriebenen Reaktion bleibt daher vorläufig eine offene.

In naher Beziehung zu diesen Ergebnissen stehen Versuche, welche von Julie Lermontoff[1]) und später von Tollens[2]) beschrieben wurden und auf die Einwirkung von Anilin auf Methylenjodür sich beziehen. Bei beiden findet sich die Angabe, dass es nicht gelang, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten; nur J. Lermontoff hat ein schwer krystallisierendes Sulfat analysiert. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen auf die prozentische Zusammensetzung des Diamidodiphenylmethans oder seiner isomeren Form, des Methylendiamidodiphenyls.

Ein im Prinzip dem eben beschriebenen gleiches Verfahren[3]), welches neuerdings patentirt wurde, führt sehr leicht zum Diamidodiphenylmethan. Es beruht auf der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf das schon länger bekannte Anhydroformaldehydanilin.

Durch Anwendung von 800 ccm einer von Tollens für diesen Zweck vorgeschlagenen 3,5 % wässrigen Formaldehydlösung und von 80 g Anilin wurden nach vierundzwanzigstündigem Stehen und einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin 100 g des farblosen krystallinischen Anhydroformaldehydanilins erhalten. Bei 12stündigem Erwärmen dieses Körpers mit salzsaurem Anilin und etwas überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade bildet sich ein rötliches dickflüssiges Oel, das nach dem Entfernen überschüssigen Anilins mit Wasserdampf und nach längerem Stehen zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrte. Beigemengte ölige Produkte hinderten die Krystallisation

1) Ber. VII 1255.
2) Ber. XVII 659.
3) Ber. XXIV c. 236.

des Diamidodiphenylmethans bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel vollständig. Deshalb wurde die gesamte Ausbeute der fraktionierten Destillation unterworfen. Über dem Siedepunkt des Quecksilbers geht ein gelbliches Oel über, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrt. Die Destillation kann fortgesetzt werden, bis neben gasförmigen Zersetzungsprodukten ein rotbraunes Oel übergeht, welches trotz tagelangen Stehens nicht mehr erstarrte. Auf diese Weise wurden etwa 75 % der ehemaligen Ausbeute an Rohprodukt in Gestalt reinen Diamidodiphenylmethans gewonnen; denn das in der Vorlage erstarrte Produkt liefert beim Umkrystallisieren aus Benzol derbe weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 87°. Aus verdünntem Alkohol wurde die Base in prachtvollen grossen glänzenden Blättern erhalten.

Acetyl-p-diamidodiphenylmethan.

Diese bisher noch nicht dargestellte Verbindung entsteht äusserst leicht aus dem Diamidodiphenylmethan. Behandelt man letzteres mit Essigsäureanhydrid, so tritt augenblicklich eine lebhafte Reaktion unter Aufkochen ein, und wenn einige Minuten lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht wird, ist die Reaktion vollendet.

Das Acetyl p-diamidodiphenylmethan ist ein in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin schwer löslicher Körper, der sich leichter in siedendem Eisessig oder in Alkohol löst und aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisiert werden kann. Man erhält auf diese Weise gut ausgebildete farblose Kryställchen, welche bei 228° schmelzen.

Berechnet für $CH_2 \begin{matrix} C_6H_4NH.C_2H_3O \\ C_6H_4NH.C_2H_3O \end{matrix}$:	Gefunden:
C = 72,34 %	C = 72,22 %
H = 6,38 %	H = 6,39 %.

Acetyl-p-diamidobenzophenon.

Eine Lösung von Acetyl-p-diamidodiphenylmethan in Eisessig wird auf dem Wasserbade erwärmt und durch allmähliches Eintragen einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydiert. Die Oxydation ist beendet, sobald nach längerem Erwärmen ein Überschuss von Chromsäure in der Lösung nachgewiesen werden kann. Alsdann wird die grüne Lösung in Wasser gegossen, wo sich die Verbindung sehr bald in feinen farblosen Nadeln ausscheidet. Diese werden abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Sie können aus Alkohol, in welchem die Verbindung leicht löslich ist, umkrystallisiert werden, und geben dann anfangs farblose, an der Luft sich aber schwach rot färbende gut ausgebildete Nadeln vom Schmelzpunkt 237°.

Berechnet für $CO(C_6H_4NH.C_2H_3O)_2$	Gefunden:
C = 68,92 %	C = 68,79 %
H = 5,41 %	H = 5,57 %.

Eine Bestätigung dafür, dass die Oxydation sogleich zum Benzophenon geführt hat und nicht beim Benzhydrol stehen geblieben ist, liefert ausser dem hohen Schmelzpunkt (237°) der Acetylverbindung noch folgender Versuch.

Das erhaltene Oxydationsprodukt wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur schwierig verreift, weil das p-Diamidobenzophenon ein schwer lösliches schwefelsaures Salz bildet. Leichter erfolgt die Verseifung mit verdünnter Salzsäure. Die in verdünnter Salzsäure unlösliche Acetylverbindung geht bei längerem Kochen mit Salzsäure in das leicht lösliche salzsaure Salz des Diamidobenzophenons über. Die durch Alkali aus der Lösung des salzsauren Salzes krystallinisch abgeschiedene freie Base zeigt den Schmelzpunkt 239° und bildet wie die Acetylverbindung sich an der Luft rosafärbende Nadeln. Der Schmelzpunkt (239°) des so erhaltenen Diamidobenzophenos zeigt nun

eine auffallende Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des durch Spaltung von Fuchsin mittels Salzsäure gewonnenen gleichen Produktes. Die Annahme, dass beide Verbindungen identisch sind, liegt deshalb nahe.

Eine weitere Erhärtung findet diese Annahme durch den Versuch, das aus Fuchsin dargestellte Diamidobenzophenon zu acetylieren. Dasselbe, in verdünnter Salzsäure leicht löslich, liefert durch längeres Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine in verdünnter Salzsäure unlösliche Acetylverbindung, welche in ihrem Schmelzpunkt (237°) volle Übereinstimmung mit der durch Oxydation von Acetyldiamidodiphenylmethan erhaltenen Verbindung zeigt.

Man darf nach diesen Resultaten wohl mit hinreichender Sicherheit auf die Identität der beiden Acetylverbindungen sowohl als auch der Diamidobenzophenone schliessen. Damit ist erneut der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung primärer aromatischer Basen auf Aldehyde die Amidogruppe in Parastellung zum Methankohlenstoffatom trtt; denn die Parastellung der Amidogruppen in dem aus Fuchsin gewonnenen Diamidobenzophenon geht ja zweifellos aus der für jenes nachgewiesenen Konstitution hervor.

An dieser Stelle sei noch folgender Versuch zur Darstellung von Diamidobenzophenon erwähnt.

Die Entstehung von Diamidodiphenylmethan aus Anhydroformaldehydanilin und salssaurem Anilin

$$CH_2=NC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl = CH_2<\begin{matrix}C_6H_4NH_2HCl\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

legte die Vermutung nahe, dass auch der Diphenylharnstoff beim Behandeln mit salzsaurem Anilin durch successive Abspaltung der Anilinreste und Wiedereintritt derselben, unter Austausch der zur Amidogruppe in Parastellung be-

findlichen Wasserstoffatome gegen die Carbonylgruppe, in seine isomere Form, das Diamidobenzophenon, sich umlagern würde.

$$CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} = CO<\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2.\end{matrix}$$

In dieser Richtung angestellte Versuche führten indessen nicht zu dem erwarteten Resultate. Beim Erhitzen eines Gemenges von Diphenylharnstoff und salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 180° findet man im Reaktionsprodukt wesentlich unveränderten Diphenylharnstoff neben einer geringen Menge eines blauen, nicht näher charakterisierten Farbstoffs.

Längeres Erhitzen der Röhren auf 340° führte zur völligen Zersetzung des Diphenylharnstoffs. Im Rohr war ziemlich bedeutender Druck vorhanden und der durch teilweise Verkohlung schwarz gefärbte Rückstand erwies sich als salzsaures Anilin. Auf diesem Wege gelangt man demnach nicht zu Diphenylmethanderivaten, wie andererseits auch ein Versuch, den Diphenylharnstoff durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 250° direkt in seine isomere Form umzulagern, gänzlich fehlschlug unter Hinterlassung derselben Zersetzungsprodukte wie oben.

p-Diamidobenzhydrol $\begin{matrix}NH_2.C_6H_4\\NH_2.C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\OH.\end{matrix}$

Die Weiterverarbeitung des Diamidobenzophenons zum Benzhydrol gestaltet sich bekanntlich sehr einfach. Die Reduktion gelingt nach Hahn[1]) in der Weise, dass Diamidobenzophenon mit verdünntem Alkohol und 2% Natriumamalgam auf dem Wasserbade erhitzt wird. Das in verdünntem Alkohol sehr schwer lösliche Diamidobenzophenon wird zum leicht löslichen Diamidobenzhydrol reduziert.

Die Salzbildung dieses Körpers ist anscheinend eine sehr komplizierte, indem häufige Übergänge von farblosen

1) Dissertation.

in mehr oder weniger gefärbte Salze beobachtet werden können. So entsteht zum Beispiel beim Lösen des Benzhydrols in verdünnter Salzsäure eine ganz schwach rot gefärbte Lösung, welche beim Eindampfen intensiv blaugrün gefärbt wird, aus der aber keine Krystalle des Salzes erhalten werden konnten. Verdampft man zur Trockene, so resultiert eine braune glasige Masse, welche in Wasser gelöst anfangs eine gefärbte Lösung giebt, die indessen bald wieder farblos wird. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes kann man dieses durch Aetherzusatz abscheiden. Es fällt ein anfangs krystallinisches farbloses Salz, welches sehr bald eine grüne Färbung annimmt und an der Luft völlig in ein dunkelgrünes amorphes Produkt übergeht.

Beim Behandeln des Diamidobenzhydrols mit verdünnter Essigsäure entsteht eine blaugefärbte Salzlösung. Fliesspapier wird von dieser Lösung anfangs intensiv blau gefärbt; bald tritt aber, besonders im Sonnenlicht, Zersetzung des färbenden Salzes ein, indem die Farbe in ein schmutziges Gelb übergeht. Es ist wohl anzunehmen, dass in diesem Fall das Salz der Diamidobenzhydrols zum Benzophenonsalz oxydiert wird.

Alle Versuche, farblose Salze dieser Base darzustellen, führten zu keinem Resultat. Dennoch lassen sich aus den beobachteten Erscheinungen einige allgemein geltende Schlüsse ziehen. Man kann annehmen, dass die Salze des Diamidobenzhydrols im normalen Zustand farblos sind, ohne dass es allerdings möglich war, diesen durch die Analyse nachzuweisen, und dass sie beim Erwärmen der Salzlösungen oder beim Trocknen an der Luft durch Abgabe von Wasser unter Eintritt der Kohlenstoff-Stickstoffbindung in gefärbte Verbindungen übergehen, deren Färbevermögen infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit zu Salzen des Diamidobenzophenons von keinem Belang ist. Beim Behandeln der gefärbten Verbindungen mit Wasser könnte

dann unter Wasseraufnahme eine Rückbildung der farblosen normalen Salze des Diamidobenzhydrols eintreten.

Diese an sich einfache Erklärung, welche sich an das Verhalten der Rosanilinfarbstoffe und des p-Amidobenzylalkohols anlehnt, gestattet nach unserer Auffassung einen Einblick in diese höchst interessanten Reaktionen. Andererseits darf nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass es allerdings gelungen ist, farblose Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrols darzustellen, dass diese Salze aber bei der Analyse durchaus nicht die erwartete normale Struktur zeigten, sondern vielmehr das oxalsaure Salz nach der Analyse auf 2 Moleküle der Base 3 Moleküle der Säure unter Abgabe von 4 Molekülen Wasser und das schwefelsaure Salz auf 1 Molekül der Base 2 Moleküle Schwefelsäure unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser erfordert. Diese Thatsachen lassen vielleicht auch der Ansicht Raum, dass das Verhalten der Salze des Diamidobenzhydrols durch eine kompliziertere Konstitution bedingt und die beobachtete Farbenerscheinung im Zerfall des grossen Moleküls zum normalen Salz begründet ist. Auch die Möglichkeit, dass der bei der Bildung dieser farblosen Verbindungen anwesende Alkohol durch Esterbildung am Aufbau der erhaltenen Körper sich beteiligt, darf nicht ohne erbrachten Gegenbeweis von der Hand gewiesen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. O. Fischer angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. O. Fischer, für die meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung und Teilnahme meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.